Aethylthio- und Methylthio-Verbindungen des Thio-Indigos und Indigos.

Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde,

der

philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Heinrich Wilhelm Willems
aus Barmen.

Göttingen,
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei W. Fr. Kaestner.
~~1910.~~
1909

Genehmigt
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Nietzki und Dr. H. Rupe.

Basel, den 7. Dez. 1909.

Aug. Hagenbach, Dekan.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Paul Friedländer

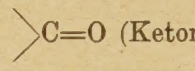
in Dankbarkeit gewidmet.

Ueberaus zahlreiche Untersuchungen der letzten Dezennien haben ergeben, daß man in organischen Farbstoffen verschiedene Atome oder Atomgruppierungen durch andere ersetzen kann, ohne daß der typische Farbstoffcharakter der betreffenden Verbindung wesentlich geändert wird.

Bedingung ist dabei nur, daß diejenige Atomgruppierung des Farbstoffes intakt und unverändert bleibt, auf deren Vorhandensein die Färbung zurückgeführt werden kann. Diese Gruppierung ist in allen denjenigen Fällen bereits mit Sicherheit zu erkennen gelungen, in denen wir überhaupt in der Lage sind, mit Sicherheit eine Strukturformel für den betreffenden Farbstoff aufzustellen. Wir sehen dann regelmäßig, daß Veränderungen an dieser Gruppierung den Farbstoffcharakter der Verbindung entweder ganz aufheben oder in viel radikalerer Weise modifizieren, als es durch Substitutionen an anderen Stellen des Moleküls der Fall ist. Wir bezeichnen daher diese Gruppe als die chromophore des Moleküls.

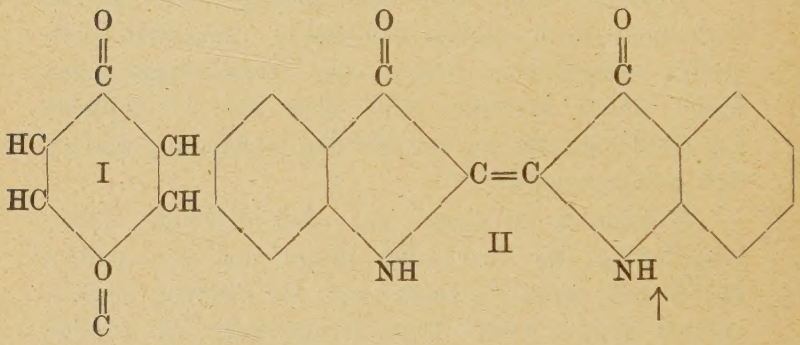
Anscheinend in allen Fällen enthält diese chromophore Gruppe sogenannte doppelte Bindungen und zwar häufig mehrere gleichzeitig. Es läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Färbung des Anthrachinons und der komplizierten hochmolekularen

Anthrachinonderivate auf das gleichzeitige Vorhandensein von

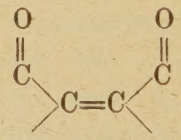


gruppen und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen zurückzuführen ist, die zu einander in einer gewissen räumlichen Beziehung stehen.

Dasselbe gilt für das Benzochinon (I)

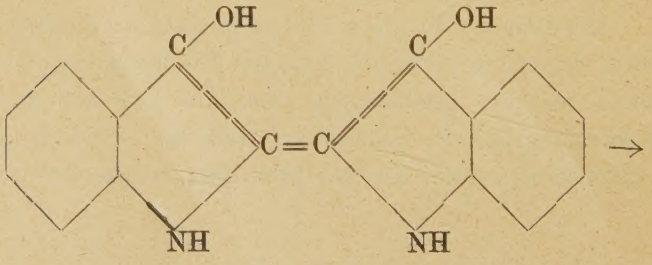


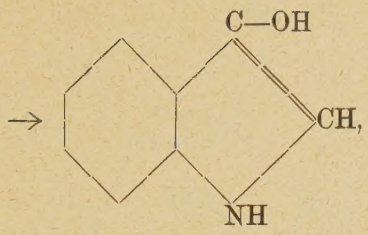
und vor allem für das Indigoblau (II), denn es hat sich zeigen lassen, daß nur Veränderungen der Gruppe



den Uebergang in ungefärbte Verbindungen bewirken, ohne daß das Molekül im übrigen tangiert wird.

Läßt man auf das Indigblau alkalische Reduktionsmittel einwirken, so erhält man das Indigweiß:



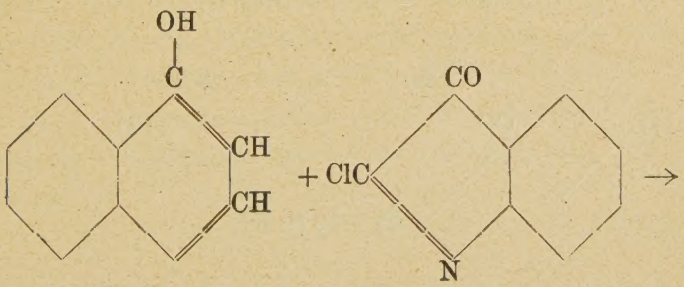


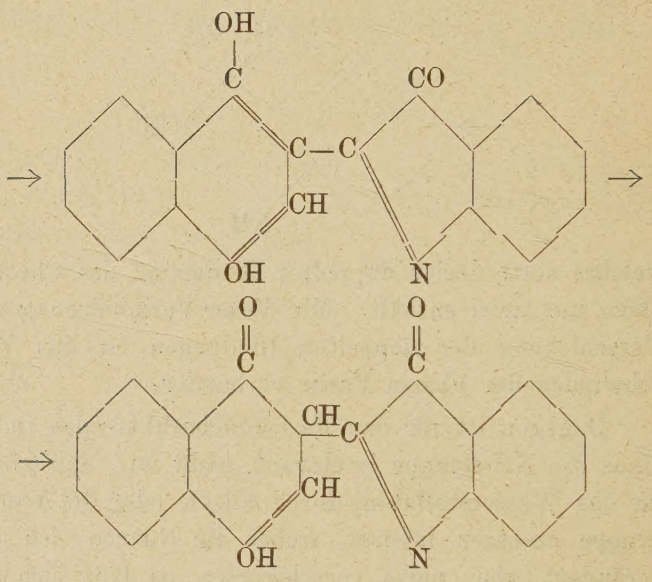
welches statt dreier doppelter Bindungen des Chromophors nur zwei enthält. Mit dieser Verminderung und Verschiebung der doppelten Bindungen ist das Verschwinden der blauen Farbe verbunden.

Dagegen ist für den Farbstoffcharakter des Indigblaus die NH-Gruppe irrelevant, nicht nur, daß wir in ihr das Wasserstoffatom durch Alkyle oder die Acetylgruppe ersetzen können, wobei die Nuance sich nur verändert, aber nicht verschwindet, es läßt sich die ganze Gruppe auch durch andere Atome und Atomgruppen ersetzen, wobei man nach den Untersuchungen P. Friedländers Farbstoffe erhält, die als „indigoide" bezeichnet werden können.

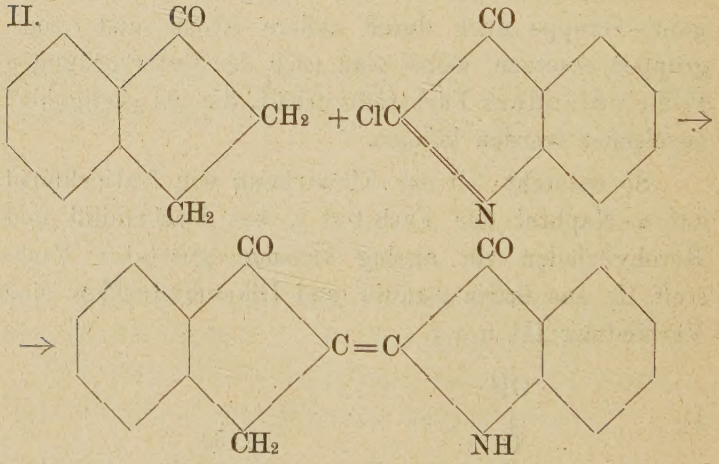
So entsteht bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf α-Naphtol der Farbstoff I, aus Isatinanilid und Ketohydrinden ein analog zusammengesetzter Farbstoff II, aus Isatin-α-anilid und Diketohydrinden eine Verbindung III u. s. f.

I.

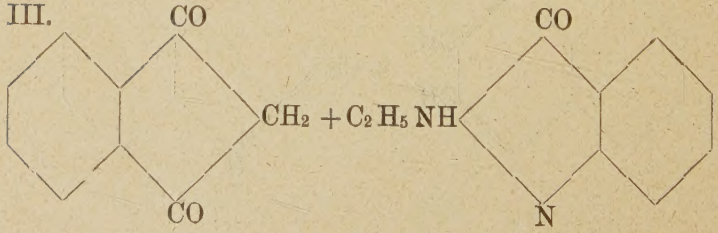


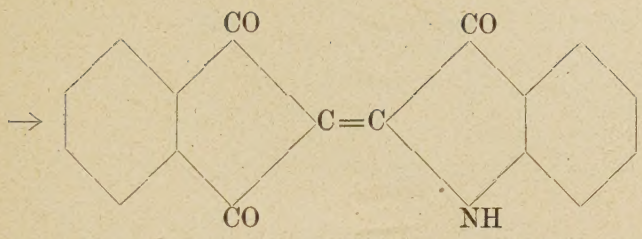

OH
C
CO
C—C
CH
OH
N
O
O
C
C
CH
C
CH
OH
N

II.


CO
CO
CH₂ + ClC
CH₂
N
CO
CO
C=C
CH₂
NH

III.


CO
CO
CH₂ + C₂H₅NH
CO
N



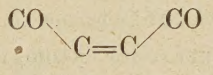
Ein Vergleich mit der Formel des Indigblaus zeigt, daß sich diese Verbindungen konstitutiv von diesem nur dadurch unterscheiden, daß in ihnen an Stelle der NH-Gruppe die Gruppen

—CH=CH—

$-CH_2-$

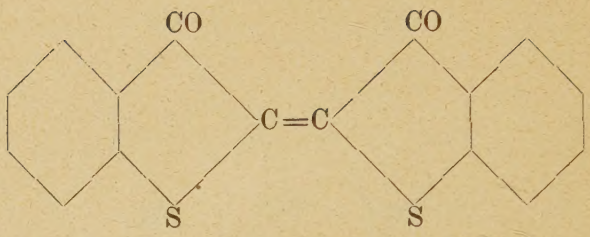
oder —CO—

sich befinden. Die für Indigblau charakteristische Gruppierung:



ist in allen vorhanden, und in der Tat besitzen die Verbindungen sowohl chemisch wie physikalisch noch eine außerordentliche Aehnlichkeit mit Indigblau. Sie sind intensiv gefärbt und zwar blau bis violett, besitzen die charakteristische schwere Löslichkeit der Farbstoffe, Kristallisierbarkeit, die Fähigkeit zu sublimieren und vor allem auch die Fähigkeit, eine sogenannte Küpe zu bilden, d. h. durch alkalische Reduktionsmittel in eine farblose Leukoverbindung überzugehen, welche sich schon durch den Luftsauerstoff wieder zu Farbstoff oxydiert.

Der bekannteste dieser von P. Friedländer dargestellten indigoiden Farbstoffe ist der sog. Thio-Indigo:



in welchem die NH-Gruppe durch Schwefel ersetzt ist. Auch hier sehen wir, daß der typische Charakter des Indigblaus durch diese Substitution nicht gelitten. Zwar ist die Nuance etwas abweichend, nämlich blaustichig-rot, aber die sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigen noch die weitgehendste Analogie mit Indigo.

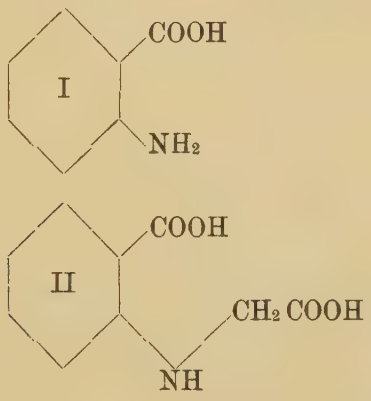
Dieselbe Erscheinung läßt sich noch konstatieren, wenn man nicht die NH-Gruppe des Indigos, sondern die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns durch andere Atome oder Atomgruppen substituiert. Hierfür liegen bereits verschiedene Beispiele vor. Es sind derartige Derivate des Indigos dargestellt worden, die im Benzolkern CH_3-Gruppen, ferner OCH_3, OC_2H_5, sowie Br und Cl enthalten und die sämtlich der Muttersubstanz außerordentlich nahe stehen. Eine größere Anzahl ist neuerdings im chemischen Laboratorium des Technologischen Gewerbe-Museums in Wien ausgeführt worden, aber noch nicht in der Literatur publiziert. Sie verdienen deshalb ein erhöhtes Interesse, weil sich neuerdings herausgestellt hat, daß derartige Farbstoffe, wie z. B. Purpur, in der Natur vorkommen.

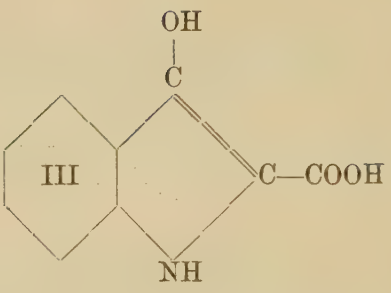
Im Anschlusse an diese Farbstoffe habe ich nun eine weitere Gruppe von Indigofarbstoffen dargestellt. Ich legte mir dabei die Frage vor, welchen Einfluß es haben würde, wenn man nicht die NH-Gruppe, wie im

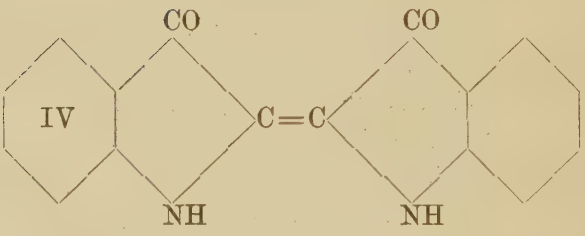
Thio-Indigo, sondern ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch S bezw. SCH_3 (SC_2H_5) ersetzt. Im Laufe der Untersuchung habe ich dann auch die Farbstoffe hergestellt, zu denen sowohl die NH-Gruppe wie ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch Schwefel ersetzt sind.

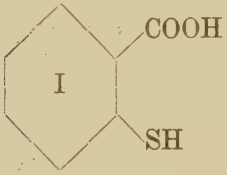
Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, inwiefern zwar nicht der Farbcharakter, wohl aber die Nuancen der Farbstoffe gegenüber Indigo und Thio-Indigo verändert würden. Bekanntlich nimmt man gegenwärtig an, daß derartige Schwefelsubstitutionen allerdings auf anders konstituierten Muttersubstanzen, in den technisch so wichtigen Schwefelfarbstoffen vorliegen.

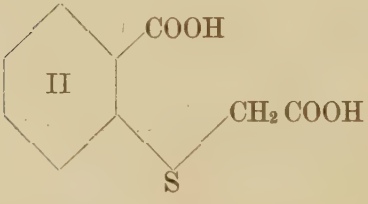
Zur Synthese dieser Farbstoffe benutzte ich die bekannten Reaktionen, welche von der Anthranilsäure bezw. Thiosalicylsäure zum Indigo bezw. Thio-Indigo führen. Dieselben werden durch Chloressigsäure in die entsprechenden Glykolsäurederivate, und diese durch Wasserentziehung mittelst Aetznatron oder Essigsäureanhydrid in die Indoxyl- bezw. Oxythionaphtencarbonsäuren übergeführt, welche sich oft schon durch den Luftsauerstoff zu den Farbstoffen oxydieren lassen:

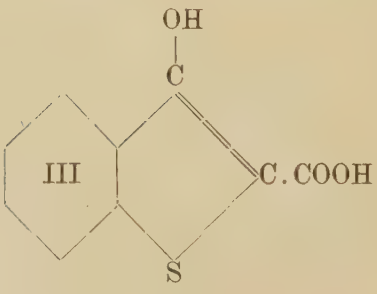


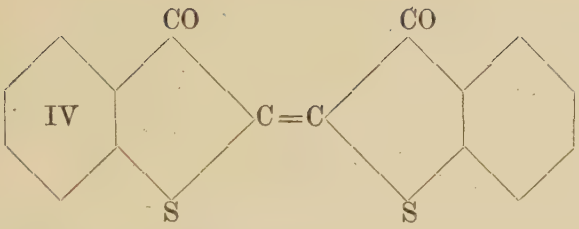

OH
C
III
C—COOH
NH


CO
CO
IV
C=C
NH
NH


COOH
I
SH


COOH
II
CH₂ COOH
S

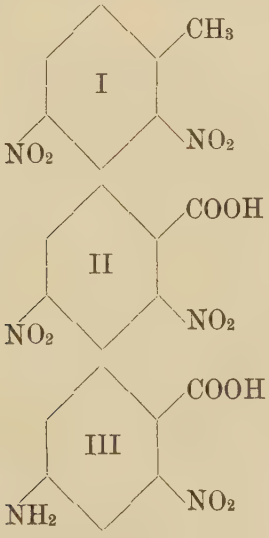

OH
C
III
C. COOH
S



Indem ich an Stelle von Anthranilsäure bezw. Thiosalicylsäure die entsprechend substituierten, Schwefel enthaltenden Säuren anwandte, gelangte ich zu den gewünschten geschwefelten Farbstoffän.

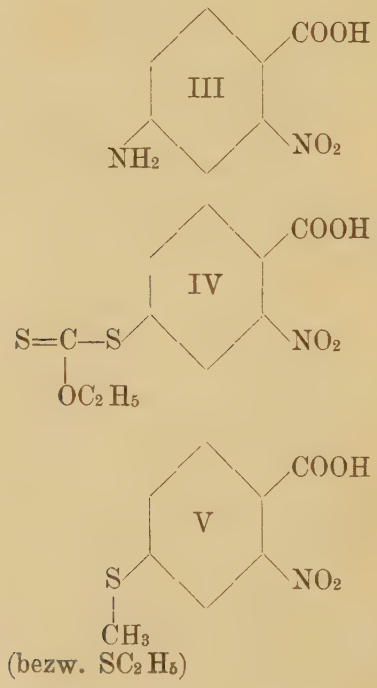
Die einzelnen Phasen dieser Darstellung sind folgende:

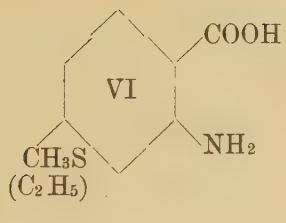
Das Ausgangsmaterial bildete 2,4-Dinitrobenzoesäure, die durch Oxydation des käuflichen Dinitrotoluols erhältlich ist. Durch partielle Reduktion läßt sich die Säure in p-Amido-o-nitrobenzoesäure III überführen:



In dieser gelingt es nach der Leuckhartschen Methode durch Diazotieren und Einwirkung von Xanthogensaurem Natron die Amidogruppe durch den Xanthogenrest zu ersetzen und zum Xanthogenderivat der Orthronitrobenzoesäure IV zu gelangen.

Durch Verseifung der letzteren resultiert die schwer zu behandelnde Mercaptanverbindung. Ich zog es daher vor, gleich ihren Aethyl- und Methylaether V herzustellen, der sich für die weiteren Operationen als ganz beständig erwies. Durch Reduktion desselben erhielt ich in normaler Weise die Aethyl- bezw. Methyl-thio-anthranitsäure VI:



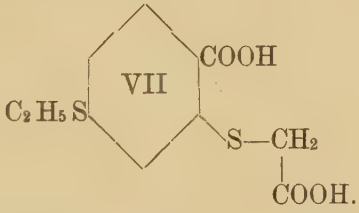


A. Verarbeitung zu Thio-Indigo.

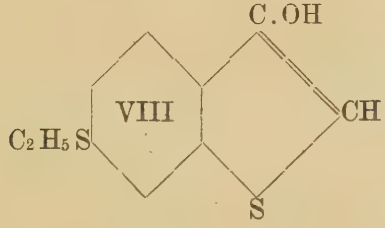
Durch Diazotieren und Einwirkung von Thioglykolsäure

$$CH_2S—SOOH,$$

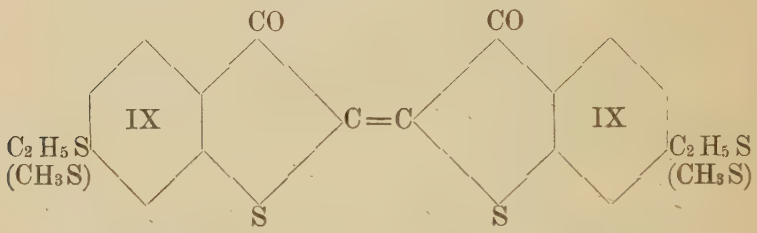
die nach der Friedländerschen Methode aus Monochloressigsäure und Natriumsulfid erhalten wird, gelangte ich alsdann zur Aethylthiophenylthioglykolsäure bezw. -orthocarbonsäure:



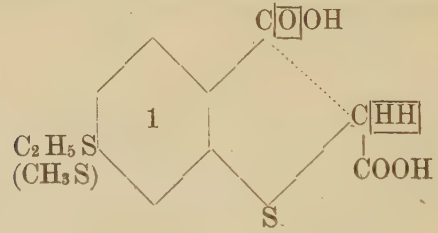
Durch Schmelzen dieser Säure mit der vierfachen Menge Aetznatron bei c. 180° unter Wasserzusatz und Umrühren während längerer Zeit bildete sich dann unter Farbenumschlag und Ringschließung das entsprechende Oxythionaphten

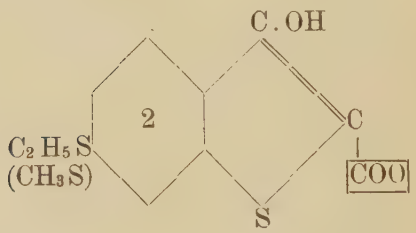


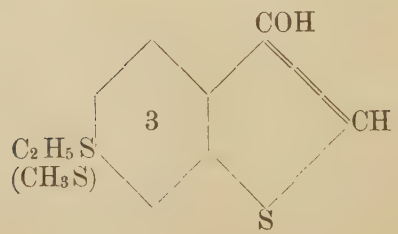
Um zum Thio-Indigoderivat zu gelangen, bedurfte es noch der Oxydation des Oxythionaphtens in alkalischer Lösung durch rotes Blutlaugensalz, wonach sich der Aethylthio- bezw. Methylthio-Thio-Indigo in Form roter Kristalle abscheidet:



Die Ringschließung von Aethylthio und Methylthio-Phenylthioglykol-ortho carbonsäure zu den entsprechenden Oxythionaphtenen erfolgt durch Wasser- und Kohlensäureaustritt nach folgendem Schema, wobei die Kohlensäureabspaltung nach der Natronschmelze durch einfaches Kochen der wässerigen Lösung veranlaßt wird:

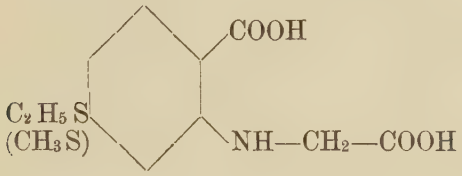




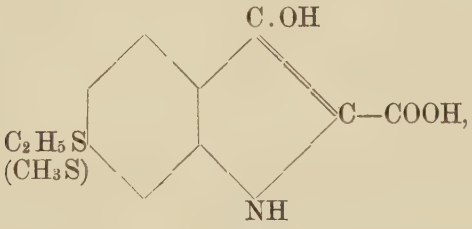


B. Verarbeitung zu Indigo.

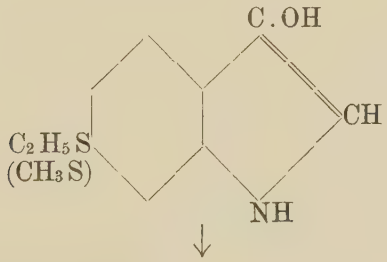
Nach dem Heumannschen Verfahren verband ich die Aethylthio- bezw. Methylthio-anthranilsäure mit Monochloressigsäure und gelangte so zur Aethylthio- bezw. Methylthiophenyglykol-o-karbonsäure:

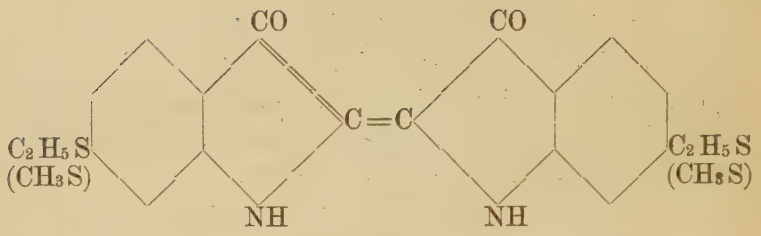


Nach dem oben angegebenen Verfahren erhielt ich dann durch die Natronschmelze die Aethylthio- bezw. die Methylthio-Indoxylkarbonsäure:



die sich durch Kohlensäureabspaltung zu Aethylthio- bezw. Methylthio-Indoxyl umsetzt, um dann durch Oxydation vermittelst des Luftsauerstoffs die entsprechenden Indigoderivate zu erhalten:





Bemerkenswert war bei beiden Prozessen die Leichtigkeit der Bildung der Aethylthioderivate bezw. des Aethylthio-Indigos und Indigos. Die Herstellung der Methylderivate und besonders des Methylthio-Indigos begegnete dagegen manchen Schwierigkeiten infolge der Zersetzlichkeit der entstehenden Produkte. Während vom Methylthio-Thioindigo genügend Substanz zur Anstellung der Kohlenstoff- und Schwefelanalysen gewonnen werden konnte, war die gewonnene Menge Substanz beim Methylthio-Indigo nicht hinreichend, um Analysen damit anstellen zu können.

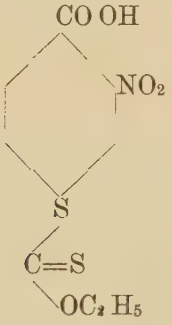
Die Farbennuancen der hergestellten Thioindigos und Indigos waren in der Substanz

dunkelrot beim Aethylthio-Thio-Indigo,
karmoisinrot beim Methylthio-Thio-Indigo,
dunkelgrün beim Aethylthio-Indigo und
dunkelgrün beim Methylthio-Indigo.

Experimenteller Teil.

I. Aethylthio-Thioindigoreihe.

Orthonitrobenzoesäure-p-Xanthogen-Ester.



Als Ausgangsmaterial diente die Nitromidobenzoesäure, die nach bekanntem Verfahren aus Dinitro-(2,4)-tolnol hergestellt wurde. Orthonitro-p-amidobenzoesäure wurde diazotiert und mit der berechneten Menge xanthogensaurem Natron in Reaktion gebracht. Es bildet sich in guter Ausbeute der Xanthogenester der Orthonitrobenzoesäure, der durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Er bildet ein gelblich-weißes Pulver vom Schmelzpunkte 138°, das in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich ist. In heißem Wasser ist es etwas löslich.

Analyse:

Substanz: 0,2533

CO_2: 0,3929

H_2O: 0,0809.

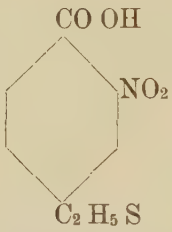
C. Berechnet: 41,81 %

Gefunden: 42,31 %.

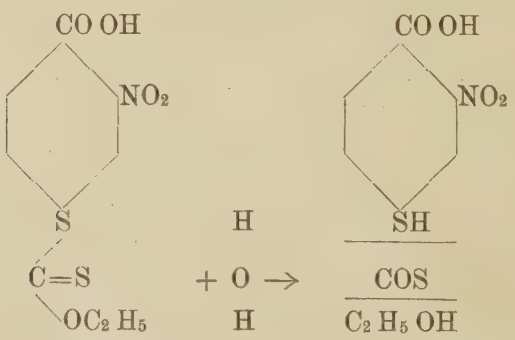
H. Berechnet: 3,14 %

Gefunden: 3,55 %.

4 Aethylthio-2-Nitrobenzoesäure.



Der Orthonitrobenzoesäure-p-Xanthogenester wurde mit Natronlauge durch längeres Kochen verseift. Hierdurch wurde die Xanthogengruppe zerstört, indem sich durch Aufnahme eines Moleküls Wasser, Alkohol, Kohlenoxysulfid und das entsprechende Mercaptan bildete:



und an der entstandenen SH-Gruppe wurde durch Aethylbromid in alkalischer Lösung der Wasserstoff durch

die Aethylgruppe ersetzt, wodurch ich zur Aethylthionitrobenzoesäure gelangte. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildet ein gelbes kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 159°, welches in Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwerer löslich, in Ligroin fast unlöslich ist, in heißem Wasser ist es nur schwer löslich.

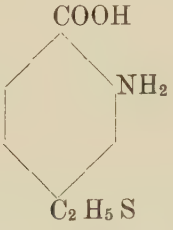
Analyse:

Substanz: 0,172
Kohlensäure: 0,298
Wasser: 0,066.

C. Berechnet: 47,57 %
Gefunden: 47,25 %.

H. Berechnet: 3,96 %
Gefunden: 4,29 %.

4 Aethylthio-2 amido-benzoesäure.



Aethylthionitrobenzoesäure wurde in alkoholischer Lösung mittelst Zinnchlorürlösung reduziert, und das entstandene Zinnchlorürdoppelsalz durch Natronlauge zerlegt. Die durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedene freie Säure wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildet dann schöne, glänzende, nadelförmige Kristalle von gelblicher Farbe, vom Schmelzpunkte 168°. In Alkohol und Aether, ebenso in Benzol sind sie löslich, kaum löslich dagegen in Ligroin und in heißem Wasser.

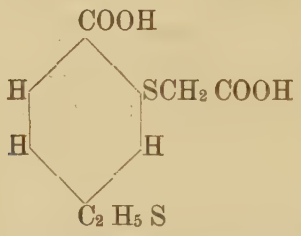
Analyse:

Substanz: 0,249
Kohlensäure: 0,497
Wasser: 0,131.

C. Berechnet: 54,82 %
Gefunden: 54,46 %.

H. Berechnet: 5,58 %
Gefunden: 5,88 %.

4 Aethylthio-2 phenyl-thioglykol-o-carbonsäure.



Sie wurde dargestellt, indem Aethylthio-amidobenzoesäure diazotiert und mit einer essigsauren Lösung von Thioglykolsäure (aus Monochloressigsäure und Natriumsulfid nach dem Friedländerschen Verfahren hergestellt) gekuppelt wurde. Es scheidet sich darauf die Diazothioglykolcarbonsäure in Form eines Niederschlags ab. Dieser wurde in Soda gelöst, und die verdünnte Lösung bis zum Entweichen des Stickstoffs erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fiel dann die Aethylthiophenylthioglykol-o-carbonsäure aus. Sie hat den Schmelzpunkt 155/6°, nachdem sie aus Alkohol umkrystallisiert ist. Sie bildet ein weißes krystallinisches Pulver, das in Alkohol leicht, in Aether und Benzol ziemlich leicht löslich ist, während es in Ligroin schwach löslich ist. Auch in heißem Wasser ist es löslich.

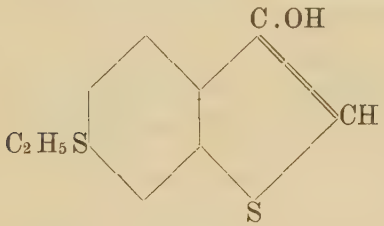
Analyse:

	I	II
Substanz:	0,373	0,106
Kohlensäure:		0,188
Wasser:	0,164.	

C. Berechnet: 48,52 %
Gefunden: 48,37 %.

H. Berechnet: 4,41 %
Gefunden: 4,91 %.

4 Aethylthio-oxy-thionaphten.



Das Aethylthio-oxythionaphten wurde aus Aethylthiophenylthioglykol-o-carbonsäure durch Natronschmelze und längeres Kochen mit Wasser in folgender Weise hergestellt:

Zu 10 g Säure wurden 40 g Aetznatron gegeben und in einem Kupfertiegel unter Zugabe von etwas Wasser auf etwa 180° gebracht, die Schmelze unter beständigem Umrühren bei dieser Temperatur gehalten, bis sie ganz gleichmäßig geworden war, eine Farbenveränderung das Ende der Reaktion anzeigte und bis die Farbstoffmenge, die man beim Oxydieren einer kleinen Menge der Schmelze mit Kaliumferricyanid erhielt, sich nicht wesentlich vermehrte.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, und das entstandene Natronsalz der Aethylthio-thionaphtencar-

bonsäure durch Salzsäure zersetzt. Durch nachheriges Kochen mit Wasser spaltet diese Säure Kohlensäure ab und geht schließlich in das Aethylthio-oxy-thionaphten über.

Aus Benzol umkrystallisiert, erhält man es in weißlichen, durch Luftoxydation rötlich werdenden Kristallblättchen, die auch darin dem Naphtol gleichen, daß sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Schmelzpunkt 90°.

Es schmilzt unter Wasser und ist darin unlöslich, dagegen in Benzol und Alkohol löslich, schwerlöslich in Ligroin und Aether.

In Alkalien löst sich der Körper mit blau-violetter Farbe und scheidet durch Kaliumferricyanidlösung Kristalle von Aethylthio-Thioindigo ab.

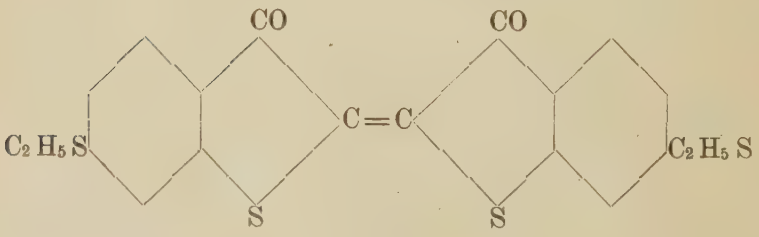
Analyse:

	I	II
Substanz:	0,153	0,115
Kohlensäure:	0,314	0,240
Wasser:	0,069	

C. Berechnet: 57,14 %
Gefunden: 56,88 %.

H. Berechnet: 4,76 %
Gefunden: 5,04 %.

Aethylthio-Thioindigo.



Aethylthio-oxythionaphten wurde in heißer Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von Kaliumferricyanid oxydiert. Aethylthio-Thioindigo scheidet sich alsdann in dichten Flocken aus; er wird aus Nitrobenzol umkristallisiert und bildet dann dunkelrote Kristalle.

Löslich ist dieser Körper nur in wenigen hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol und Solvent-Naphta.

Eigentümlich ist der musivgoldartige Glanz dieser Verbindung. Sie kristallisiert in Form kleiner Blättchen.

Analyse:

Substanz: 0,095
Kohlensäure: 0,1994
Wasser: 0,04.

C. Berechnet: 57,69 %
Gefunden: 57,23 %.

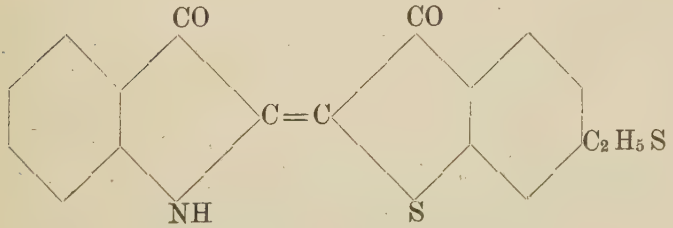
H. Berechnet: 3,85 %
Gefunden: 4,71 %.

Schwefelbestimmung (nach Carius):

Substanz: 0,2703
Bariumsulfat: 0,593.

S. Berechnet: 30,76 %
Gefunden: 30,15 %.

Indoxyl-Aethylthio-Thioindigo.

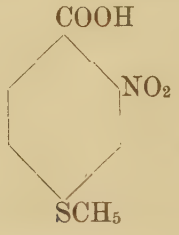


1 g Aethylthiooxythionaphten wurde mit 1 g Isatin in essigsaurer Lösung zusammen längere Zeit erhitzt. Durch konzentrierte Salzsäure wurde dann der Farbstoff ausgefällt und aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Er bildet scharlachrote leichte Blättchen, die in Nitrobenzol löslich sind.

II. Methylthio-Thioindigoreihe.

4 Methylthio-2-nitrobenzoe-säure.



Orthonitrobenzoesäure - p - Xanthogenester wurde durch einstündiges Kochen mit Natronlauge verseift und durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat methyliert. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, bildet die Säure ein gelbes kristallinisches Pulver, das in Alkohol und Aether löslich ist. Schwer löslich ist es in heißem Wasser und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

	Analyse:	
	I	II
Substanz:	0,119	0,0515
Kohlensäure:	0,196	
Wasser:		0,014
C. Berechnet:	45,07 %	
Gefunden:		44,91 %.

H. Berechnet: 3,28 %
Gefunden: 3,06 %.

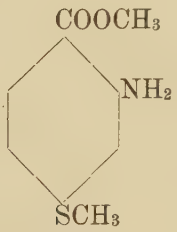
4 Methylthio-2-amidobenzoesäure.

Methylthionitrobenzoesäure wurde in alkoholischer Lösung durch Zinnchlorür reduziert, und das entstandene Zinnchlorürdoppelsalz durch Natronlauge zersetzt. Die freie Säure wurde dann aus Alkohol umkristallisiert.

Sie bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das in Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzol sich ziemlich löst, schwer löslich dagegen in Wasser und fast unlöslich in Ligroin ist. Sein Schmelzpunkt ist 166°.

Analyse:
Substanz: 0,147
Kohlensäure: 0,285
Wasser: 0,068.
C. Berechnet: 52,45 %
Gefunden: 52,87 %.
H. Berechnet: 4,96 %
Gefunden: 5,17 %.

4 Methylthio-2-amidobenzoesäure-Methylester.



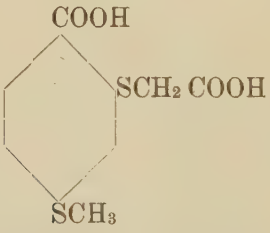
Der Ester wurde zuerst nach der gewöhnlichen Methode durch Einleiten von Salzsäuregas in die methyl-

alkoholische Lösung darzustellen versucht. Da jedoch die Ausbeute sehr gering, so wurde das modifizierte Erdmannsche Verfahren angewandt, welches darin besteht, daß man die Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler kocht. Dann wurde die entstandene HCl-Verbindung mit Natriumcarbonat versetzt, wodurch die freie Säure, aber nicht der Ester zersetzt wurde, und dann die Lösung mit Aether ausgeschüttelt,

Man erhält so kleine, wasserhelle Nadeln vom Schmelzpunkt 59°, starkem Lichtbrechungsvermögen, und schwach fliederähnlichem Geruche.

Der Ester ist in Ligroin und Aether löslich.

4 Methylthio-2-phenylthioglykol-o-carbonsäure.



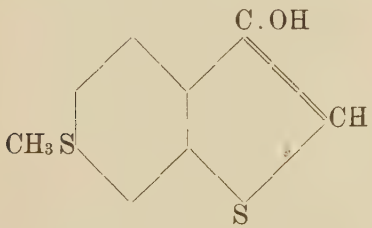
Methylthioamidobenzoesäure wurde diazotiert und mit einer essigsauren Thioglykolsäurelösung gekuppelt. Der abgeschiedene Niederschlag von Diazothioglykolcarbonsäure wurde in heiße Sodalösung gebracht und bis zum völligen Austreiben des Stickstoffs erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fiel dann die Methylthiophenylthioglykol-o-carbonsäure aus, die aus heißem Alkohol umkristallisiert wurde.

Die Säure bildet ein gelbliches, kristallinisches Pulver von schwachem Geruche, das in Wasser und Alkohol nur heiß löslich ist. In Aether und Benzol

ist es schwer löslich, fast unlöslich in Ligroin. Der Schmelzpunkt ist 190°.

Analyse:	I	II
Substanz:	0,152	0,211
Kohlensäure:	0,257	
Wasser:		0,078.
C. Berechnet:	46,51 %	
Gefunden:	46,13 %.	
H. Berechnet:		3,87 %
Gefunden:		3,876 %.

Methylthio-oxy-thionaphten.



Zu 10 g Säure wurden 40 g Aetznatron verwandt. Dieses wurde zuerst in einem Kupfertiegel unter Zugabe von etwas Wasser auf etwa 180° gebracht, dann die Säure allmählich zugegeben und die Schmelze unter beständigem Umrühren auf dieser Temperatur gehalten, bis sie ganz gleichmäßig geworden ist, und eine Farbenveränderung das Ende der Reaktion anzeigte und die Farbstoffmenge, die man beim Oxydieren einer kleinen Menge der Schmelze erhält, sich nicht wesentlich vermehrte.

Die Schmelze wurde dann in Wasser gelöst und das Natriumsalz der entstandenen Methylthiophenylthioglykol-o-carbonsäure mit Salzsäure zersetzt. Durch

nachträgliches Kochen spaltet die Säure Kohlensäure ab und geht in das Methylthio-oxythionaphten über.

Aus Benzol umkristallisiert, erhält man es in weißen, später durch Luftoxydation rötlich werdenden Kristallen, die wie Naphtol mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Sein Schmelzpunkt ist 133°.

In Alkohol und Benzol ist es löslich, schwer löslich in Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser.

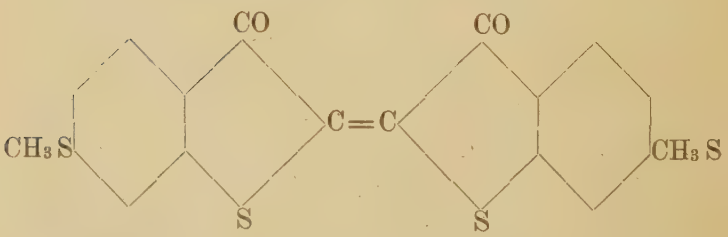
In Natronlauge mit violetter Farbe löslich, scheidet es nach Zusatz von Kaliumferrocyanid roten Methylthio-Thioindigo ab.

Analyse:

Substanz: 0,2248
Kohlensäure: 0,4510
Wasser: 0,089.

C. Berechnet: 55,10 %
Gefunden: 54,71 %.
H. Berechnet: 4,08 %
Gefunden: 4,42 %.

Methylthio-Thioindigo.



Methylthiooxythionaphten wurde in alkalischer Lösung durch Kaliumferricyanid oxydiert, worauf der Farbstoff in dunkelroten Flocken ausfiel. Durch Nitrobenzol gereinigt, bildet es karmoisinrote schwach glänzende Blättchen, nur in hochsiedenden Lösungsmitteln,

wie Nitrobenzol und Solvent-Naphta, löslich. In Natronlauge mit dunkler Farbe, unter Sulfitzusatz mit gelber Farbe löslich.

Analyse:

Substanz: 0,1755
Kohlensäure: 0,3558
Wasser: 0,0506.

C. Berechnet: 55,67 %
Gefunden: 55,30 %.

H. Berechnet: 3,09 %
Gefunden: 3,20 %.

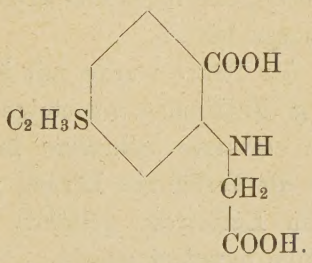
Schwefelbestimmung (Carius):

Substanz: 0,053
Bariumsulfat: 0,080.

S. Berechnet: 32,98 %
Gefunden: 33,27 %.

III. Aethylthioverbindungen des Indigos.

4 Aethylthiophenylglykol-o-carbonsäure.



Nach dem Heumannschen Verfahren wurde eine alkalische Lösung von Aethylthioamidobenzoesäure mit Monochloressigsäure im Ueberschuß versetzt und eine

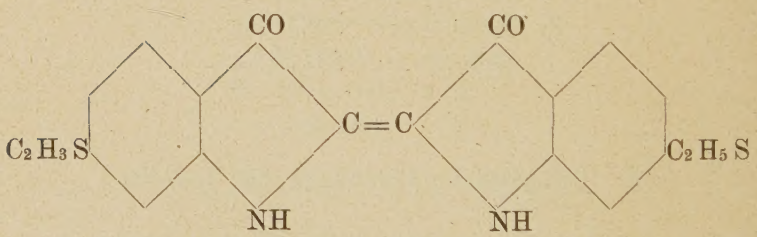
Stunde lang gekocht. Dann schied sich das Natronsalz der Aethylthiophenylglykol-o-carbonsäure ab, welches dann mit Salzsäure zersetzt wurde.

Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es ein gelblich-grünes Pulver von kristallinischer Beschaffenheit.

Analyse:

	Substanz:	0,233
	Kohlensäure:	0,4448
	Wasser:	0,1288.
C.	Berechnet:	51,97 %
	Gefunden:	52,06 %.
H.	Berechnet:	5,10 %
	Gefunden:	4,37 %.

Aethylthio-Indol-Indigo.



Aus Aethylthiophenylglykol-o-carbonsäure durch Acetatschmelze hergestellt.

Ein Gramm der Säure wurde mit 5 g Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat einige Zeit erhitzt, dann wurde die erstarrte Schmelze in Natronlauge gelöst und durch die verdünnte Lösung wurde längere Zeit hindurch ein Luftstrom geleitet, wodurch das Indoxyl zum Indigo oxydiert wurde.

Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigt dieses Indigo die Form von dunkelgrünen, glitzernden Kristallblättchen.

In Nitrobenzol und Eisessig ist er löslich, ebenso in Chloroform. Die beiden ersteren Lösungen zeigen Dichroismus. Im durchfallenden Lichte erscheinen sie nämlich violett, im reflektierten Lichte grün.

Analyse:

	Substanz:	0,211
	Kohlensäure:	0,488
	Wasser:	0,085.
C.	Berechnet:	62,82 %
	Gefunden:	63,08 %.
H.	Berechnet:	4,71 %
	Gefunden:	4,42 %.

Schwefelbestimmung (Carius).

	Substanz:	0,050
	Bariumsulfat:	0,06.
S.	Berechnet:	16,75 %
	Gefunden:	16,46 %.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Wilhelm Willems aus Barmen, Rheinland, geboren am 11. Juli 1881 zu Barmen als Sohn des Kaufmanns Hugo Willems und seiner Frau Emilie geb. Schürmann, beide verstorben, besuchte das Gymnasium meiner Vaterstadt sechs Jahre hindurch und wurde 1896 mit dem Zeugnis der Reife für Obersekunda entlassen. Die Gymnasialreifeprüfung bestand ich dann 1909, nachdem ich mich privatim darauf vorbereitet hatte.

Meine Universitätsstudien absolvierte ich in Berlin (Wintersemester 1903/4 und 1904/5), München (Sommersemester 1904), Paris (Studienjahr 1905/6), Lausanne (Sommersemester 1907) und in Wien (Sommersemester 1908 bis Sommersemester 1909).

Ich besuchte die Vorlesungen bezw. Uebungen der Herren Professoren Engler, van't Hoff, Thoms, v. Baeyer, Röntgen, Goebel, Woissau, Dutoit, Skraup und Wegscheider, und arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren Thoms in Berlin, v. Baeyer in München, Dutoit in Lausanne und Friedländer in Wien, unter dessen Leitung auch diese Arbeit entstanden ist.